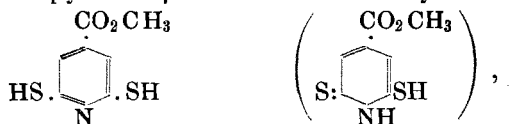


α, α' -Dithiopyridin- γ -Carbonsäuremethylester,

bildet sich leicht beim Einleiten von Salzsäuregas in die Suspension von Dithiopyridincarbonensäure in 3—4 Theilen Methylalkohol, wobei klare Lösung eintritt. Setzt man unter Kühlung Wasser zu, so scheidet sich der Ester in mikroskopischen, zinnberrothen Nadelchen aus, die bei 156° schmelzen. Er besitzt einen obstartigen, aber unangenehmen Geruch.

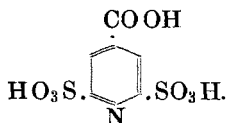
0.2087 g Sbst.: 0.3207 g CO₂, 0.0746 g H₂O. — 0.1814 g Sbst.: 11.2 ccm N (24°, 754 mm). — 0.1861 g Sbst.: 0.4264 g BaSO₄.

(C₈H₄O₂S₂N)CH₃. Ber. C 41.79, H 3.48, N 6.96, S 31.84.

Gef. » 41.90, » 3.97, » 6.91, » 31.43.

Da der Ester schon in der Kälte von Alkali verseift wird, gelang es bis jetzt nicht, ein Salz desselben darzustellen.

Bei der Oxydation der Dithiopyridincarbonensäure mit rauchender Salpetersäure entsteht eine in wasserhellen Krystallen sich ausscheidende Substanz, die wahrscheinlich Disulfopyridincarbonensäure:



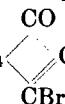
ist, und auf die ich demnächst zurückzukommen gedenke.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

494. A. Glawe: Ueber die Dibromzimmtsäuren und die Dihalogenindone.

(Eingegangen am 28. Juli 1902.)

Die beiden durch Addition von Brom an Phenylpropionlsäure entstehenden Dibromzimmtsäuren, α - und β -Dibromzimmtsäure¹⁾, sind der Zimmtsäure und der Allozimmtsäure entsprechend constituirt²⁾. Sie unterscheiden sich besonders durch ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. β -Dibromzimmtsäure geht dadurch leicht in Di-

bromindon, C₆H₄  über, α -Dibromzimmtsäure nicht. Der

Grund dafür liegt in ihrer Constitution.

¹⁾ Roser und Haselhoff, Ann. d. Chem. 247, 138.

²⁾ C. Liebermann, diese Berichte 31, 2096 [1898].

³⁾ Roser und Haselhoff, Ann. d. Chem. 247, 142.

Zur Ueberführung der β -Dibromzimmtsäure in Dibromindon genügt eine zweistündige Einwirkung kalter concentrirter Schwefelsäure. Schon hierbei, noch besser, wenn die Schwefelsäure etwas länger einwirkte, bemerkte ich nach dem Umkrystallisiren, neben den rothgelben Nadeln des Dibromindons, deutlich gelbe Blättchen. Bei genauer Untersuchung wurde dann erkannt, dass die Schwefelsäure die β -Dibromzimmtsäure (bezw. das Dibromindon) bei etwa 20-stündiger Einwirkung vollständig in die gelben Blättchen (vom Schmp. 177°) überzuführen vermag. Dieser Körper wurde schliesslich als Dibromdiketo-

hydrinden C_6H_4 $\begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix}$ (CBr_2^1) identificirt.

Die Wirkung der Schwefelsäure²⁾ in diesem Falle besteht darin, dass sie das γ -Bromatom des Dibromindons gegen Hydroxyl austauscht, also intermediär Bromoxindon bildet, und den dabei entstehenden Bromwasserstoff zu Brom oxydirt. Dieses Brom wirkt dann auf Bromoxindon wieder ein unter Bildung von Dibromdiketohydrinden.

Zur Darstellung des Letzteren verreibt man die Dibromzimmtsäuren mit Schwefelsäure, lässt über Nacht stehen, giesst dann in Wasser und entfernt die α -Säure aus dem Niederschlag durch verdünnte Sodalösung. Der Rückstand wird aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt.

0.1794 g Sbst.: 0.2354 g CO_2 , 0.0229 g H_2O . — 0.1422 g Sbst.: 0.1761 g AgBr.

$C_9H_4Br_2O_2$. Ber. C 35.52, H 1.32, Br 52.63.

Gef. » 35.66, » 1.42, » 52.61.

α -Dibromzimmtsäure³⁾ ist gegen kalte concentrirte Schwefelsäure sehr beständig. Erst durch wochenlange Einwirkung bildet sich etwas Dibromdiketohydrinden. Infolge ihrer Constitution muss erst eine Umlagerung in die Alloform stattfinden. Warme Schwefelsäure bewirkt diese und zugleich die Bildung von Dibromdiketohydrinden.

Erwärmt man die α -Dibromzimmtsäure in der sechsfachen Menge Schwefelsäure auf 110°, so löst sie sich bald auf unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Der durch Wasser gefällte, etwas ölige Niederschlag wird beim Trocknen auf Thon völlig weiss.

0.2542 g Sbst.: 0.3325 g CO_2 , 0.353 g H_2O . — 0.2443 g Sbst.: 0.3041 g AgBr.

$C_9H_4Br_2O_2$. Ber. C 35.52, H 1.32, Br 52.63.

Gef. » 35.68, » 1.54, » 52.97.

¹⁾ Kornfeld, diese Berichte 17, 720 [1884].

²⁾ Auch concentrirte Salpetersäure wirkt in derselben Weise. Es entsteht dann aber neben Dibromdiketohydrinden je nach den Bedingungen mehr oder weniger Nitrodibromindon.

³⁾ Vergl. auch C. Liebermann, diese Berichte 31, 2096 [1898].

Das dem Dibromindon sehr ähnliche Dichlorindon¹⁾ verhält sich gegen Schwefelsäure nicht analog. Es ist ziemlich beständig. Erst bei längerer Einwirkung wird Salzsäure abgespalten, die als solche entweicht. Die Reaction bleibt bei der Bildung des Chloroxindons stehen.

Bei Chlorjod- und Bromjod-Indon spaltete die Schwefelsäure sofort Jod ab, wohl zunächst als Jodwasserstoff. Doch die erwarteten Diketohydrindenverbindungen waren ebenso wenig entstanden wie beim Dichlorindon.

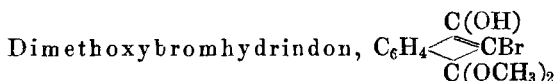
Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Dibrom- und Dichlor-Indon.

Bei seinen Versuchen über die Condensation von halogenirten Naphtochinonen mit Malonester durch Natriumalkoholat hat C. Liebermann²⁾ auf 2.3-Dibrom- α -naphtochinon auch Natriumäthylat allein einwirken lassen und dabei Aethoxybrom- α -naphtochinon erhalten.

Auch auf die Dihalogenindone wirken Natriumalkoholate sehr energisch ein, aber z. Th. in etwas anderer Weise wie beim Dibromnaphtochinon.

Natriummethylat z. B. ersetzt nämlich nicht nur das γ -Halogenatom gegen Methoxyl, sondern addirt sich auch zugleich. Es entsteht also ein Hydrindon, das Dimethoxybromhydrindon, von der Zusammensetzung $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{OCH}_3)_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{Br}$, bzw. dessen Natriumsalz. Diese

Verbindungen kann man auch in der tautomeren Form $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{OCH}_3)_2 \end{array} \text{C} \cdot \text{Br}$ schreiben, analog den beiden tautomeren Formen des Bromoxindons.



1 g feingepulvertes Dibromindon wird in wenig, vorher über Natrium destillirtem Methylalkohol suspendirt. Dazu wird tropfenweise unter gutem Umrühren und Kühlung die Lösung von 0.16 g Natrium in ca. 7 ccm Methylalkohol gegeben. Nachdem man von unverändertem Dibromindon und ausgefallenem Natriumbromid abfiltrirt hat, wird das schwach braun gefärbte Filtrat vorsichtig mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Reiben mit einem Glasstab und weiteren Wasserzusatz krystallisirt dann ein³⁾ Theil des Dimethoxybromhydrindons gleich rein in weissen Blättchen aus; einen anderen Theil, der als Natriumsalz in Lösung ist, fällt man durch einige

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 146.

²⁾ Diese Berichte 32, 263 [1899].

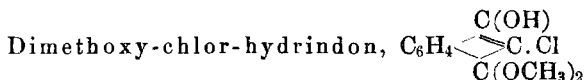
Tropfen Säure. Die Verbindung lässt sich aus Methylalkohol unter Zusatz von wenig Wasser umkrystallisiren. Sie ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich und schmilzt bei 79°.

0.2078 g Sbst.: 0.5689 g CO₂, 0.0797 g H₂O. — 0.2203 g Sbst.: 0.1535 g AgBr.

C₁₁H₁₁BrO₃. Ber. C 48.71, H 4.06, Br 29.52.

Gef. » 48.64, » 4.26, » 29.65.

Mit verdünnter Natronlauge bildet sie ein Natriumsalz, das jedoch sehr bald in das Natriumsalz des Bromoxindons übergeht.



Darstellung analog wie beim Dimethoxybromhydrindon, dem es auch im Verhalten sehr ähnlich ist. Schmp. 85°.

0.1948 g Sbst.: 0.1243 g AgCl.

C₁₁H₁₁ClO₃. Ber. Cl 15.66. Gef. Cl 15.79.

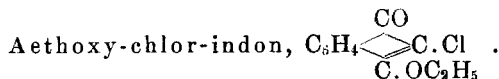
Diäthoxy-brom-hydrindon.

Darstellung wie bei Dimethoxybromhydrindon. Die durch die Reaction mit Natriumäthylat entstehende Lösung ist schmutzig braun gefärbt. Aus ihr fällt Wasser das Diäthoxybromhydrindon; doch ist es besser, die Lösung vorher anzusäuern, um die Bildung von Natronlauge, die hier leichter verseifend wirkt, zu vermeiden. Bei vorsichtigem Wasserzusatz und Reiben mit einem Glasstab fällt das Diäthoxybromhydrindon gleich fest aus. Durch weiteren Wasserzusatz kann man noch mehr gewinnen, das jedoch durch gelbe Nadeln verunreinigt ist. Weisses Krystallpulver aus Alkohol-Wasser. Schmp. 60—61°.

0.1856 g Sbst.: 0.3561 g CO₂, 0.0860 g H₂O. — 0.1986 g Sbst.: 0.1257 g AgBr.

C₁₃H₁₅BrO₃. Ber. C 52.17, H 5.02, Br 26.82.

Gef. » 52.33, » 5.15, » 26.93.



Die Einwirkung von Natriumäthylat auf Dichlorindon verlief in etwas anderer Weise als beim Dibromindon, obgleich die Versuche in derselben Art angestellt wurden. Der durch Wasser vorsichtig gefällte, gelbe, oft ölige Niederschlag enthielt nämlich hauptsächlich Aethoxychlorindon.

Die diesem Aethoxychlorindon stets beigemengten weissen Blättchen (vermuthlich Diäthoxychlorhydrindon) waren nicht zu fassen.

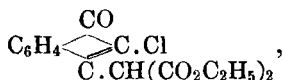
Zur Isolirung des Aethoxychlorindons wurde der gelbe Niederschlag in wenig heissem Alkohol gelöst. Beim ruhigen Stehen krystallisirten dann nach einiger Zeit die gelben Nadeln des Aethoxychlorindons ohne Beimengungen aus.

0.1846 g Sbst.: 0.4256 g CO₂, 0.0749 g H₂O. — 0.2079 g Sbst.: 0.1409 g AgCl.

C₁₁H₉ClO₂. Ber. C 63.21, H 4.32, Cl 17.03.

Gef. » 62.88, » 4.51, » 16.77.

Das Aethoxychlorindon ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Schmp. 69—70°. Es giebt beim kurzen Stehen mit Malonester und Natriumalkoholat denselben Chlorindonmalonester,



der bereits von F. Wiedermann¹⁾ aus Dichlorindon dargestellt ist.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

495. William A. Noyes und Austin M. Patterson:

Ueber die Camphersäure: Synthese der Trimethylparaconsäure.

(Eingeg. am 21. Juli 1902; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. A. Noyes.)

Die Versuche, welche hier beschrieben sind, waren zum Zweck einer Synthese der Camphersäure nach der Bredt'schen Formel ausgeführt. Dieses Ziel ist zwar nicht erreicht worden, doch wurde eine

glatte Synthese der Trimethylparaconsäure, $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{array} > \text{O},$ ge-

CO₂H

funden.

Fittig und Jayne²⁾ haben gezeigt, dass Benzaldehyd und bernsteinsaures Natrium, mit Essigsäureanhydrid erhitzt, sich zu Phenylparaconsäure condensiren. Später haben Fittig und seine Mitarbeiter ähnliche Synthesen mit anderen Aldehyden und auch mit methylbernsteinsaurem Natrium erreicht. Wir haben nun Formaldehyd und Trimethylbernsteinsäure auf diese Weise condensirt.

Trioxymethylen wurde aus einer Formaldehydlösung von 40 pCt. durch Verdunsten auf dem Wasserbade und Trocknen im Vacuum-exsiccator bereitet; 50 ccm der Lösung geben 12 g des getrockneten

¹⁾ Diese Berichte 32, 262 [1899].

²⁾ Ann. d. Chem. 216, 97.